

COATING COMPOSITION BASED ON A HYDROXY GROUP-CONTAINING FILM FORMING POLYMER, A POLYISOCYANATE COMPOUND, AND A DIOL**Patent number:** JP2001525883T**Publication date:** 2001-12-11**Inventor:****Applicant:****Classification:**

- international: C08G18/32; C08G18/40; C08G18/62; C08G18/65;
C09D175/04; C08G18/00; C09D175/04; (IPC1-7):
C09D201/06; B05D7/14; C09D133/04; C09D175/04

- european: C08G18/32A2; C08G18/40A12; C08G18/62G6D;
C08G18/65C2; C09D175/04

Application number: JP19980549974T 19980519**Priority number(s):** EP19970201511 19970521; WO1998EP03024
19980519**Also published as:**

WO9853013 (A1)

DE69825272T (T:

Report a data error he

Abstract not available for JP2001525883T

Abstract of corresponding document: **WO9853013**

The invention relates to a coating composition comprising a hydroxy group-containing film forming polymer with a hydroxy value between 75 and 300 mg KOH/g solid resin, a polyisocyanate compound, and a diol of the general formula HO-CH₂-CR(C₂H₅)-CH₂-OH, wherein R is an alkyl group having 3-6 carbon atoms. The invention further relates to a method of coating which comprises said coating composition being applied to a substrate, and to a coated substrate, in particular cars and large transport vehicles.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-525883

(P2001-525883A)

(43) 公表日 平成13年12月11日 (2001. 12. 11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 D 201/06		C 0 9 D 201/06	
B 0 5 D 7/14		B 0 5 D 7/14	
C 0 9 D 133/04		C 0 9 D 133/04	
175/04		175/04	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 24 頁)			
(21) 出願番号	特願平10-549974	(71) 出願人	アクソ ノーベル ナムローゼ フェンノ ートシャップ オランダ国, 6824 ビーエム アンヘム, フェルベルウェヒ 76
(86) (22) 出願日	平成10年5月19日 (1998. 5. 19)	(72) 発明者	ファンデプールデ, バウル, マリー ベルギー国, 2910 エッセン, クルーステ ルストラート 57
(85) 翻訳文提出日	平成11年11月22日 (1999. 11. 22)	(72) 発明者	ファン エンゲレン, アントニウス, ヘン ドリカス, ゲラルダス オランダ国, 2403 ビーエル アルフェン アーン デ リン, ジュベールストラ ート 26
(86) 国際出願番号	P C T / E P 9 8 / 0 3 0 2 4	(74) 代理人	弁理士 松井 光夫
(87) 国際公開番号	W O 9 8 / 5 3 0 1 3		
(87) 国際公開日	平成10年11月26日 (1998. 11. 26)		
(31) 優先権主張番号	9 7 2 0 1 5 1 1 . 9		
(32) 優先日	平成9年5月21日 (1997. 5. 21)		
(33) 優先権主張国	ヨーロッパ特許庁 (E P)		
(81) 指定国	E P (A T, B E, C H, C Y, D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), J P, U S		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヒドロキシ基含有フィルム形成性ポリマー、ポリイソシアネート化合物およびジオールに基づくコーティング組成物

(57) 【要約】

本発明は、ヒドロキシ価が75~300mg KOH/g 固体樹脂であるヒドロキシ基含有フィルム形成性ポリマー、ポリイソシアネート化合物、および一般式 $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CR}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{OH}$ (Rは、炭素数3~6のアルキル基である) のジオールを含むコーティング組成物に関する。本発明はさらに、該コーティング組成物を基体に施与することを含むコーティング方法およびコーティングされた基体、特に自動車および大型輸送車両に関する。

F P 0 4 - 0 3 4 9 - 0 0 W 0 - N c
'05. 1. 25
SEARCH REPORT

【特許請求の範囲】

1. ヒドロキシ価が75～300mg KOH/g 固体樹脂であるヒドロキシ基含有フィルム形成性ポリマー、ポリイソシアネート化合物、および一般式 $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CR}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{OH}$ (Rは、炭素数3～6のアルキル基である) のジオールを含むコーティング組成物。
2. Rがn-ブチルである、請求項1に記載のコーティング組成物。
3. ヒドロキシ基含有フィルム形成性ポリマーが、ヒドロキシ基含有ポリアクリレートである、請求項1または2に記載のコーティング組成物。
4. ジオールが、ヒドロキシ基含有フィルム形成性ポリマーの重量に基づいて1～25重量%の量でコーティング組成物に存在する、請求項1～3のいずれか1つに記載のコーティング組成物。
5. 組成物が組成物全体に基づいて500g/リットル未満の揮発性有機溶媒を含む、請求項1～4のいずれか1つに記載のコーティング組成物。
6. 組成物がジオールから誘導される単位を含むポリエステルまたはポリウレタンをさらに含む、請求項1～5のいずれか1つに記載のコーティング組成物。
7. コーティング組成物がクリアコート組成物である、請求項1～6のいずれか1つに記載のコーティング組成物。
8. 請求項1～7のいずれか1つに記載のコーティング組成物を基体に施与することを含むコーティング方法。
9. 請求項7に記載のクリアコート組成物をベースコートの表面に施与することを含むコーティング方法。
10. クリアコート組成物が噴霧される、請求項8または9に記載の方法。
11. コーティングが0～80℃の温度で硬化される、請求項8、9または10に記載の方法。
12. 基体が請求項8～11のいずれか1つの方法に従ってコーティングされていることを特徴とするコーティングされた基体。
13. 基体が自動車、または列車、バスおよび飛行機および他の大型輸送車両であることを特徴とする請求項12に記載のコーティングされた基体。

【発明の詳細な説明】

ヒドロキシ基含有フィルム形成性ポリマー、
ポリイソシアネート化合物およびジオール
に基づくコーティング組成物

本発明は、コーティング組成物、該組成物を施与する方法、および該組成物を含むコーティングされた基体に関する。

自動車の塗装および原塗料の補修に使用されるコーティングは、硬度、機械的強度ならびに水、酸および溶剤に対する耐性などの良好な物理的特性を有することが要求される。コーティングはまた、良好な外観特性を有することも要求され、それは、塗膜が滑らかであり、且つ高い光沢および高度に明瞭な画像を有しなければならないことを意味する。また、全ての特性は、戸外の風雨に長時間さらされても保持されるのが望ましい。

多数の自動車および輸送車両は、着色ベースコート上に無着色のクリアコートが施与される多層トップコート系によってコーティングされる。溶媒系および水系の両方のクリアコートおよびベースコートが使用されている。いわゆる金属ベースコートは、金属フレークを含む。

環境上の理由から、低い揮発性有機含量（VOC）で噴霧施与を使用して容易に施与することができるコーティング組成物を使用することが要求される。有機溶媒含量がより低いコーティングは、それらを使用したときに放出される溶媒の量がより少ないので、大気汚染度はより小さく

なる。

より低い溶媒含量を達成するための一つの方法は、いわゆるハイソリッド組成物を使用することである。そのような組成物は、比較的高レベルの不揮発性物質（例えば、フィルム形成性ポリマー、顔料およびフィラーなど）および比較的低レベルの有機溶媒を含む。ハイソリッドコーティング組成物を作るときの問題は、かかる組成物が、通常のフィルム形成性ポリマーの高い分子量のために許容されないほど高い粘度を有するということである。高い粘度は、噴霧施与において塗料の霧化および流展性が悪く、その結果、光沢レベルが低く、外観が悪いとい

う問題を生じる。

低分子量のフィルム形成性ポリマーの使用は、適切な施与粘度を与えるが、得られるコーティングが軟質で、容易に傷がつくという欠点を有する。従って、コーティングの硬度の増大は受け入れられない。さらに、クリアコートで使用すると、低分子量フィルム形成性ポリマーの溶解性により、ベースコート特性は染み込み(strike-in)作用の影響を受ける。すなわち、クリアコート組成物による溶媒和によりベースコートの変色が生じる。

低VOCコーティング組成物は、EP-A-0676431に開示されている。この特許出願には、500g/リットル未満のVOCを有するコーティング組成物における1成分として1, 4-シクロヘキサジメタノールが挙げられている。不幸なことに、1, 4-シクロヘキサジメタノールを含むコーティング組成物は、ポットライフ/乾燥バランスが

好ましくないように思われる。さらに、EP-A-0676431に開示されたコーティング組成物をクリアコートとしてベースコート上に施与すると、ベースコート特性は、上記で述べた染み込みの影響を受ける。

特開平8-59784は、アクリルポリマー、ポリイソシアネートおよびジオールを含む樹脂組成物を開示している。これらのアクリルポリマーは、34および39のヒドロキシ価を有する。従って、得られるコーティング組成物は、非常に軟質であり、水、酸および溶剤に対して耐性でない。すなわち、開示された樹脂組成物は、車の(再)上塗り施与のためのコーティング組成物としては不適切である。

従って、要求される特性、例えば良好な希釈性(thinnability)、低いVOC、良好な混合特性および低い施与粘度などを全て併せ持ち、且つ低温で速く乾燥し、塗膜硬度が高く、艶出しが容易であり、水、酸および溶剤に対する耐性が良好であり、耐久性が優れているコーティングを与えるコーティング組成物が望まれる。クリアコートとして使用される場合は、ベースコートに対する染み込みの影響が低い、透明性が良好であるなどの特性も要求される。

本発明は、ヒドロキシ価が75~300mg KOH/g 固体樹脂であるヒドロキシ基含有フィルム形成性ポリマー、ポリイソシアネート化合物、および一般式H-O-

$\text{CH}_2-\text{CR}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{OH}$ (Rは、炭素数3～6のアルキル基である)
のジオールを含む、上記特性を有するコー

ティング組成物を提供する。

上記ジオール中のRは、直鎖または分岐鎖のプロピル、ブチル、ペンチルおよびヘキシルであり得る。Rの例は、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシルなどである。好ましくは、Rは*n*-ブチルであり、従って、好ましいジオールは2-*n*-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールである。

本発明のジオールは、コーティング組成物の製造における任意の段階で添加され得る。固体の場合、ジオールは、固体または溶融物として、ヒドロキシ基含有フィルム形成性ポリマーを含む分散物に添加することができ、好ましくは、固体ジオールの融点より上の温度で添加される。

コーティング組成物は、上記ジオールから誘導される単位を有するポリエステルまたはポリウレタンを含むこともできる。ポリエステルまたはポリウレタンは、本発明のジオールから誘導される単位を20重量%より多く、好ましくは40重量%より多く含むことができる。

好ましいポリエステルは、75～350mg KOH/g 固体樹脂、より好ましくは100～300の範囲のヒドロキシル価および50mg KOH/g 固体樹脂未満、好ましくは30未満の酸価を有する。好ましい数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したとき、300～3000、より好ましくは350～1500の範囲である。好ましいポリウレタンは、50～300mg KOH/g 固体樹脂、よ

り好ましくは100～300の範囲のヒドロキシル価を有する。好ましい数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したとき、300～3000、より好ましくは300～1500の範囲である。ポリエステルおよびポリウレタンは、2～4のヒドロキシ官能価数を有するのが好ましい。

ポリエステルは、本発明のジオールとポリカルボン酸との、またはポリアルコールとポリカルボン酸との反応生成物との縮合生成物である。かかるポリエステ

ルは、周知の縮合技術に従って製造される。

適するポリカルボン酸またはその誘導体の例は、無水コハク酸、アジピン酸、アジピン酸ジメチル、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、無水フタル酸、無水イソフタル酸、無水トリメリット酸およびそれらの混合物である。

適するポリアルコールの例は、グリセロール、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 2-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコールとヒドロキシピバリン酸とのモノエステル、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、およびジメチロールプロピオン酸ならびにそれらの混合物である。

ポリウレタンは、本発明のジオールとポリイソシアネートとの、またはポリアルコールとポリイソシアネートとの反応生成物との縮合生成物である。かかるポリウレタンは、周知の縮合技術に従って製造される。好ましい方法は、ポリイソシアネートを本発明のジオールおよび所望によりポリアルコールに、15~100℃の範囲の温度で、所望により触媒の存在下で添加することから成る。

本明細書において有用なポリイソシアネートは、2個以上、好ましくは2~4個のイソシアナト基を有するポリイソシアネートを含む。好ましいポリイソシアネートの例としては、トルエンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネートおよびそのイソシアヌレート、ヘキサメチレンジイソシアネートおよびそのイソシアヌレート、ピウレット、ウレトジオン、およびアロファネート、p-およびm- α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネートおよびそれらのトリメチロールプロパンとの付加物が挙げられる。

上記ポリウレタンの製造に適する好ましいポリアルコールの例としては、エタンジオール、1, 2-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール

ル、トリメチロールプロパン、グリセロール、1, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコールとヒドロキシピバリン酸と

のモノエステル、ジメチロールプロピオン酸、およびそれらの混合物が挙げられる。適するポリウレタンを製造するための他の好ましいポリアルコールとしては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した数平均分子量が1000未満であるポリエステルおよびポリエーテルジオール、例えば1モルの無水フタル酸および2モルのネオペンチルグリコールから製造されるポリエステルジオールが挙げられる。

本発明のジオールと、ジオールから誘導される単位を含むポリエステルまたはポリウレタンとの均一な混合物は、ポリエステルまたはポリウレタンを製造するための過剰のジオールを使用して非常に便利に製造することができる。所望ならば、得られた混合物に更なる量のジオールを添加することが可能である。混合物は、コーティング組成物の製造における任意の段階で添加することができる。

ポリエステルと本発明のジオールとの適する均一な混合物の例は、1モルの無水ヘキサヒドロフタル酸と2モルの2-*n*-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールとの縮合生成物である。ポリエステルは、237mg KOH/g 固体樹脂のヒドロキシ価、2.9mg KOH/g 固体樹脂の酸価、379の数平均分子量、547の重量平均分子量（ポリプロピレングリコールがゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）の基準として使用された）を有する。ポリエステルのヒドロキシ官能価数は2である。このポリエステルは、気液クロマトグラフィーにより測定したとき

に15.1重量%の遊離の2-*n*-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールを含む無色の粘性液体である。酢酸ブチル中のポリエステルの80重量%固体溶液は、ISO 3219に従って測定すると23℃で420mPasの粘度を有する。

ヒドロキシ基含有フィルム形成性ポリマーは、コーティング技術で公知の任意

のポリマーであり得る。ヒドロキシ基含有フィルム形成性ポリマーは、ポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアクリレートまたはそれらの混合物であり得る。ヒドロキシ基含有フィルム形成性ポリマーは、75～300mg KOH/g 固体樹脂、好ましくは75～250mg KOH/g 固体樹脂のヒドロキシ価を有しなければならない。ポリマーの数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定したとき、5000未満であり、好ましくは3000未満である。分子分散度、すなわち、 M_w と M_n との比は、好ましくは1.1～5の範囲であり、1.1～3の範囲が特に好ましい。ポリマーの酸価は0～50mg KOH/g 固体樹脂である。

ヒドロキシ基含有フィルム形成性ポリマーは、好ましくはポリアクリレートである。かかるポリアクリレートは、ヒドロキシ官能性アクリルモノマー、例えばヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなど、他のアクリルモノマー、例えば（メタ）アクリル酸、メチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート

ト（所望によりこれらとスチレンなどのビニル誘導体等と組み合わせる）、またはそれらの混合物から誘導される。ここで、（メタ）アクリレートおよび（メタ）アクリル酸の言葉は、各々、メタクリレートおよびアクリレートの両方、ならびにメタクリル酸およびアクリル酸を意味する。ポリアクリレートは、通常の方法、例えば適切な重合開始剤（アゾまたはパーオキシ開始剤など）の溶液に適切なモノマーをゆっくり添加することにより製造される。

ポリイソシアネート化合物は、ヒドロキシ基と反応する架橋剤である。ポリイソシアネートは、1分子につき2以上のイソシアナト基を有する化合物であり、コーティング技術において周知である。適するポリイソシアネートは、脂肪族ポリイソシアネート、例えばトリメチレンジイソシアネート、1, 2-プロピレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、2, 3-ブチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、4-イソシアナトメチル-1, 8-オクタンジイソシアネート、2, 2, 4

ートリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、 α , α' -ジプロピルエーテルジイソシアネート、およびトランスビニリレンジイソシアネートなど；脂環式ポリイソシアネート、例えば1, 3-シクロペンチレンジイソシアネート、1, 2-シクロヘキシレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキシレンジイソシアネート、

4-メチル-1, 3-シクロヘキシレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシレンジイソシアネートメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジシクロヘキシレンジイソシアネートメタン、ノルボルナンジイソシアネート、およびイソホロンジイソシアネートなど；芳香族ポリイソシアネート、例えばm-およびp-フェニレンジイソシアネート、1, 3-および1, 4-ビス（イソシアネートメチル）ベンゼン、1, 5-ジメチル-2, 4-ビス（イソシアネートメチル）ベンゼン、1, 3, 5-トリイソシアネートベンゼン、2, 4-および2, 6-トルエンジイソシアネート、2, 4, 6-トリエンタリイソシアネート、 α , α , α' , α' -テトラメチル-o-, m-およびp-キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニレンジイソシアネートメタン、4, 4'-ジフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジフェニレンジイソシアネートおよびナフタレン-1, 5-ジイソシアネートならびに上記ポリイソシアネートの混合物である。

また、かかる化合物は、ポリイソシアネートの付加物、例えばビウレット、イソシアヌレート、アロフォネート、ウレトジオン、ポリイソシアネートのプレポリマー、およびそれらの混合物であってもよい。かかる付加物の例は、ヘキサメチレンジイソシアネートまたはイソホロンジイソシアネート2分子がエチレングリコールなどのジオールに付加したもの、1分子の水に3分子のヘキサメチレンジイソシアネートが付加したもの、3分子のイソホロンジイソ

シアネートに1分子のトリメチロールプロパンが付加したもの、3モルのm- α , α , α' , α' -テトラメチルキシレンジイソシアネートと1モルのトリメチロ

ールプロパンとの反応生成物、4分子のトルエンジイソシアネートに1分子のペンタエリスリトールが付加したもの、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート (Desmodur N3390およびDesmodur LS2025の商標でBayerから入手できる)、ヘキサメチレンジイソシアネートのウレトジオン (Desmodur N3400の商標でBayerから入手できる)、ヘキサメチレンジイソシアネートのアロフォネート (Desmodur LS2101の商標でBayerから入手できる)、1モルのトリメチロールプロパンに3モルのトルエンジイソシアネートが付加したもの (Desmodur Lの商標でBayerから入手できる)、およびイソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート (Vestanat T1890の商標でHulsから入手できる) で

ある。さらに、 α 、 α' -ジメチル-m-イソプロペニルベンジルイソシアネートなどのイソシアネート官能性モノマーの(コ)ポリマーが使用に適する。最後に、上記イソシアネートおよびその付加物は、当業者には公知であるように、ブロックされたイソシアネートの形で存在し得る。

ポリイソシアネート化合物は、コーティング組成物中のヒドロキシ基の総数に対するイソシアネート基の比が0.8~2の範囲であるような量で使用される。

コーティング組成物は、本発明のジオールをヒドロキシ基含有フィルム形成性ポリマーの重量に基づいて1~25

重量%の量で含む。本発明のジオールから誘導される単位を有する上記のポリエステルおよびポリウレタンは、コーティング組成物中のジオールの量の計算のためのヒドロキシ基含有フィルム形成性ポリマーとして考慮されない。より好ましくは、ジオールの量が2~20重量%である。

コーティング組成物は、イソシアナト-ヒドロキシ反応のための触媒、例えばジブチルスズジラウレート、トリエチルアミンなどを含むこともできる。コーティング組成物は顔料も含み得る。無機および有機顔料を使用することができる。組成物はさらに、通常の添加剤、例えば安定剤、界面活性剤、フィラー、UV吸収剤、触媒ブロッカー、酸化防止剤、顔料分散剤、流れ添加剤、レオロジー制御剤、均展剤、および溶媒などを含むことができる。溶媒は、その分野で公知の任

意の溶媒、すなわち脂肪族および／または芳香族炭化水素であり得る。例としては、Solvesso（商標）100、トルエン、キシレン、ブタノール、イソプロパノール、酢酸ブチル、酢酸エチル、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルエチルケトン、エーテル、エーテルアルコール、およびエーテルエステル、またはこれらの任意の混合物が挙げられる。

好ましくは、コーティング組成物は、組成物全体に基づいて500 g／リットル未満、より好ましくは480 g／リットル未満、最も好ましくは420 g／リットル未満の揮発性有機溶媒を含む。固形含量は好ましくは、50重量%より高く、より好ましくは52重量%より高く、最も好ま

しくは58重量%より高い。

コーティング組成物は、遊離のイソシアナト基またはブロックされたイソシアナト基の選択および系における触媒の存在に応じて、1－、2－または3－成分系で製造される。

本発明のコーティング組成物は、任意の基体に施与され得る。基体は、例えば金属、プラスチック、木材、ガラス、セラミック、または別のコーティング層であり得る。他のコーティング層は、本発明のコーティング組成物で構成され、または、異なるコーティング組成物であってもよい。本発明のコーティング組成物は、クリアコート、ベースコート、着色されたトップコート、プライマー、およびフィラーとして特に有用性を示す。コーティング組成物は、噴霧ガン、ブラシ、またはローラーなどの通常的手段によって施与することができ、噴霧が好ましい。硬化温度は、好ましくは0～80℃であり、より好ましくは20～60℃である。組成物は、コーティングされた金属基体の製造、例えば、自動車および輸送車両を補修するための再上塗り産業、特に車体修理、および大型輸送車両（列車、トラック、バスおよび飛行機など）の再上塗りにおいて特に適する。

本発明のコーティング組成物をクリアコートとして使用するのが好ましい。クリアコートは、かなり透明であることが要求され、ベースコート層に十分付着しなければならない。さらに、クリアコートは、染み込み、すなわちクリアコート組成物による溶媒和のためのベースコートの変色

により、または戸外にさらしたときのクリアコートの黄ばみによりベースコートの美的外観を変化させないことが要求される。本発明のコーティング組成物に基づくクリアコートは、これらの欠点を有しない。

コーティング組成物がクリアコートである場合、ベースコートは、コーティング技術で公知の通常のベースコートであり得る。例としては、溶媒系ベースコート、例えばセルロースアセトブチレート、アクリル樹脂、およびメラミン樹脂に基づくAutobase（商標）（Sikkens製）、ならびに水系ベースコート、例えばアクリル樹脂分散物およびポリエステル樹脂に基づくAutowave（商標）（Sikkens製）が挙げられる。さらに、ベースコートは、顔料（着色顔料、金属および／またはパール）、ワックス、溶媒、流れ添加剤、中和剤および消泡剤を含み得る。ハイソリッドベースコートを使用することもできる。例えば、これらは、ポリオール、イミン、およびイソシアネートに基づく。クリアコート組成物は次いで、ベースコートの表面に施与され、次いで硬化される。ベースコートのための中間硬化工程を導入してもよい。

本発明を以下の実施例によりさらに説明する。

実施例

方法

粘度は、DIN 53221-1987に従ってDIN粘度カップNo. 4で測定される。粘度は秒で示される。

ポットライフは、全成分の最初の混合から粘度が最初の

粘度の1.5倍に増加した時点までの時間である。

コーティングは、親指で強く押した跡が1または2分後に消失するとき、指触乾燥（free to handle (FTH)）であるとする。

硬度は、ISO 1522を使用して測定されるが、ガラス板の代わりに、実施例に示したように処理された鋼板が使用される。

光沢は、ISO 2813 : 1994（角度20°）に従って測定される。光沢はGUで示される。

エナメルホールダウト（EHO）は、全体の目視外観として測定される。各

サンプルの目視外観を、少なくとも3人(n)のパネリストにより1~10のスケール(1=非常に悪い外観、10=優れた外観)で評価する。測定では、光沢、しわ、流れ、および画像の明瞭さが考慮される。平均値をEHOとする。

化合物

ハイソリッドアクリルAは、次のモノマー組成物、すなわち、スチレン、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートおよびメタクリル酸を有するヒドロキシ基含有ポリアクリレートである。Mw=4000; Mn=1800(ポリスチレンを基準とするGPC); ヒドロキシ価=171mg KOH/g 固体樹脂、酸価=6mg KOH/g 固体樹脂、固形含量=70重量%。

ハイソリッドアクリルBは、次のモノマー組成物、すな

わち、スチレン、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートおよびメタクリル酸を有するヒドロキシ基含有ポリアクリレートである。Mw=3000; Mn=1500(ポリスチレンを基準とするGPC); ヒドロキシ価=170mg KOH/g 固体樹脂、酸価=6mg KOH/g 固体樹脂、固形含量=66重量%。

実施例3で使用されたポリエステルは、1モルの無水ヘキサヒドロフタル酸と1.56モルの2-n-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールとの縮合生成物である。Mw=804; Mn=514(ポリプロピレングリコールを基準とするGPC); ヒドロキシ価=165mg KOH/g 固体樹脂、酸価=2.4mg KOH/g 固体樹脂、ポリエステルのヒドロキシ官能価数は2である。ポリエステルは、気液クロマトグラフィーにより測定したとき、7.5重量%の遊離の2-n-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールを含む粘性の無色の液体である。酢酸ブチル中のポリエステルの80重量%固体溶液は、ISO 3219に従って測定したとき、23℃で1000mPasの粘度を有する。

DBTLは、ジブチルスズラジウレートであり、酢酸ブチル/キシレン(1/1重量比)中に10重量%である。

表1中の流れ添加剤は、酢酸ブチル中のByk 355およびByk LPG 6491(重量比1

5/20) の35重量%混合物である (Byk Chemie製)。

Byk 306は、Byk Chemie製の流れ添加剤である。

Dow Corning PA 11は、酢酸ブチル中の25重量%シリコン油溶液である (Dow Corning製)。

Tinuvin 1130は、Ciba-Geigy製のUV安定剤である。

Tinuvin 292は、Ciba-Geigy製のHALS安定剤である。

Desmodur LS2025は、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレートに基づく脂肪族ポリイソシアネートである (Bayer製)。

Solvesso 100は、Exxon製の溶媒ブレンドである。

実施例 1

本実施例は、クリアコート組成物がヒドロキシ基含有ポリアクリレート、ポリイソシアネート化合物および2-n-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールを含むベースコート/クリアコート系を示す。

Autocryl (商標) フィラー3110 (Sikkens製) を、研削した鋼板上に噴霧することにより施与した。フィラーを研削した後、Autowave (商標) MM金属ベースコート (Sikkens製の水系ベースコート) をその上に噴霧した。ベースコートを室温で30分乾燥させた後、クリアコート組成物をその上に噴霧することにより施与した。コーティングを室温および高められた温度 (60℃) で硬化した。ベースコートの乾燥させた層の厚さは10~20ミクロンであり、クリアコートの層の厚さは40~60ミクロンであった。

クリアコート組成物は3成分を含み、それらは、使用前に混合される。3成分を表1に示す。

表 1

成分 1	重量 %
ハイソリッドアクリルA	35.7
2- <i>n</i> -ブチル-2-エチル- 1, 3-プロパンジオール	4.29
酢酸メトキシプロピル	2.86
メチルイソアミルケトン	0.86
酢酸イソブチル	1.93
酢酸ブチル	1.50
DBTL	0.64
流れ添加剤	0.43
Tinuvin 1130	0.34
Tinuvin 292	0.42

成分 2 (硬化剤)	重量 %
Desmodur [®] LS2025	30.0
酢酸ブチル	6.42
プロピオン酸エトキシエチル	6.42

成分 3 (希釈剤)	重量 %
酢酸メトキシプロピル	2.86
メチルイソアミルケトン	0.86
酢酸イソブチル	1.93
酢酸ブチル	1.50
2, 4-ペンタンジオン	1.07

クリアコート組成物のポットライフは50分である。噴霧の準備ができたときのクリアコート組成物の粘度は18秒である。コーティング組成物（すぐ噴霧できる）のVOCは、420 g／リットル（表の組成物から計算）である。VOCは、ASTM D2369に従って測定すると、380 g／リットルである。

60℃で硬化すると、クリアコートは30分後に指触乾燥になる。室温（RT=±20℃）で硬化すると、クリアコートは、約3時間後に指触乾燥になる。コーティングの外観は優れている。EHOは9（ $n=3$ ）と評価される。均展性および光沢は非常に良好である。測定された光沢は、88GUである。染み込みの影響は検出することができない。コーティングのペルソ（Persoz）硬度（5日後）は、室温で乾燥させた系の場合は69ペルソ秒であり、60℃で乾燥させた系の場合は112ペルソ秒である。

実施例2および比較例A～F

これらの実施例は、クリアコート組成物がヒドロキシ基含有ポリアクリレート、ポリイソシアネート化合物およびいくつかのジオール化合物を含むベースコート／クリアコート系を示す。

ベースコートでコーティングされた鋼板を実施例1に記載したように製造した。いくつかのクリアコート組成物をベースコートの上に噴霧により施与した。コーティングを室温および高められた温度（60℃）で硬化させた。

クリアコート組成物は各々、3成分を含み、それらは、

使用の前に混合される。3成分を表2に示す。

表 2

成分 1	量 (g)
ハイソリッドアクリルA	100
実施例2または比較例A~Fのジオール	12
プロピオン酸エトキシエチル	1.9
Solvesso 100	1.8
DBTL	1.8
Byk 306	0.84
Tinuvin 1130	1.14
Tinuvin 292	0.96

成分 2 (硬化剤)	量 (g)
Desmodur [®] LS2025	54.6
酢酸ブチル	11.7
プロピオン酸エトキシエチル	11.7

成分 3 (希釈剤)	量 (g)
Solvesso 100	11.4
プロピオン酸エトキシエチル	11.4
2, 4-ペンタンジオン	5.6

下記ジオールを使用した。

実施例2：2-n-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール

比較例A：3-メチル-1, 3-プロパンジオール

比較例B：1, 6-ヘキサジオール

比較例C：2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール

比較例D：2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール

比較例E：ヒドロキシピバリルヒドロキシピバレート

比較例F：1，4-シクロヘキサンジメタノール

表3には、クリアコート組成物に上記ジオールを使用したときの結果を、得られたコーティングの特性と共に示す。

表 3

	2	A	B	C	D	E	F
溶解性	+	+	-	+	+	+	+
相溶性	+	+	+	-	+	+	+
最初の粘度	18.1	17.6	18.5	18.3	17.8	16.3	18.9
60℃でのFTH (分)	30	30	nd	nd	30	35	30
室温でのFTH (分)	122	120	nd	nd	150	109	105
ポットライフ (分)	115	60	nd	nd	115	175	50
EHO (n=5)	8.3	7.5	nd	nd	8.4	8.1	7
染み込み作用	+	+	+	+	±	-	-
7日後の60℃での ペルソ硬度	79	46	nd	nd	54	65	44
7日後の室温での ペルソ硬度	46	23	nd	nd	34	52	43

+ = 良好, - = 悪い, ± = 中位

比較例Bは、コーティング組成物中の1，6-ヘキサンジオールの不溶性のために不合格である。ジオールは、組成物中で固体のままである。比較例Cは、組成物中の2，2-ジメチル-1，3-プロパンジオールの不相溶性のために不合格である。ヘイズがはっきり見られる。比較例EおよびFは共に、ベースコートに対する染み込みの影響のために不合格である。さらに、比較例AおよびFは、実施例2と比較して、好ましくないポットライフ/乾燥バランスを示す。さらに、クリアコートFの外観は、クリアコート2よりも劣る。比較例Dは、実施例2よりも劣る。染み込みの影響が認められ、クリアコートDはクリアコート2よりも軟質であり、その室温での硬化速度はクリアコート2よりも遅い。

上記から、実施例2によって例示される本発明に係るクリアコート組成物は、

他のジオールを含むクリアコート組成物と比較して良好かつ予想されなかった結果を示すことが分かる。

実施例 3

本実施例は、クリアコート組成物がヒドロキシ基含有ポリアクリレート、ポリイソシアネート化合物、2-*n*-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールおよびヘキサヒドロフタル酸と2-*n*-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールとのポリエステルを含むベースコート/クリアコート系を示す。

Washprimer CR (Sikkens製) を、研削した鋼板上に噴

霧することにより施与した。乾燥後、Autocryl (商標) フィラー3110 (Sikkens 製) をその上に噴霧することにより施与した。フィラーを研削した後、Autowave (商標) MM金属ベースコート (Sikkens製の水系ベースコート) をその上に噴霧した。ベースコートを室温で30分乾燥させた後、クリアコート組成物をその上に噴霧することにより施与した。コーティングを60℃で硬化させた。ベースコートの乾燥させた層の厚さは10~20ミクロンであり、クリアコートの層の厚さは40~70ミクロンであった。

クリアコート組成物は2成分を含み、それらは、使用前に混合される。2成分を表4に示す。

表 4

成分 1	量 (g)
ハイソリッドアクリルB	153.1
2- <i>n</i> -ブチル-2-エチル-1, 3- プロパンジオール+ポリエステル	29.8
酢酸メトキシプロピル	28
メチルイソアミルケトン	8.4
酢酸イソブチル	18.9
酢酸ブチル	22.1
DBTL	0.49
Dow Corning PA 11	2.63
Tinuvin 292	1.4
Tinuvin 1130	1.8

成分 2 (硬化剤)	量 (g)
Desmodur [®] LS2025	90.2
酢酸ブチル	19.3
プロピオン酸エトキシエチル	19.3

クリアコート組成物のポットライフは85分である。噴霧の準備ができたときのクリアコート組成物の粘度は17.7秒である。コーティング組成物（すぐ噴霧できる）のVOCは、439 g/リットル（表の組成物から計算）で

ある。クリアコートは、35分後に指触乾燥になる。コーティングの外観は優れている。EHOは8（ $n=4$ ）と評価される。染み込みの影響は検出することができない。コーティングのペルソ硬度（7日後）は、119秒である。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In national Application No PCT/EP 98/03024	
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C09D5/00 C09D175/04 C08G18/65	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classified on system followed by classification symbols) IPC 6 C08G C09D	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages
X	WO 97 16466 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 9 May 1997 see page 3, line 20 - page 6, line 23 see page 54, line 21 - page 59, line 18 see page 65, line 1 - page 71, line 23 see claims 1-5, 7-9, 12, 15, 16
X	DATABASE WPI Section Ch. Week 9619 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 96-184867 XP002075539 & JP 08 059 784 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD) cited in the application see abstract
	1-3
	1-3, 8
-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other cited documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26 August 1998	04/09/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 98/03024

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 645 411 A (NIPPON POLYURETHANE KOGYO KK) 29 March 1995 see page 2, line 31 - page 4, line 23 see examples 3-5, 13-15; tables 1, 6	1-3, 8, 11, 12
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9214 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 92-109190 XP002075540 & JP 04 050 221 A (CHISSO CORP.), 19 February 1992 see abstract	1, 2, 8, 11, 12
A	DATABASE WPI Week 9250 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-412088 XP002040567 & JP 04 309 569 A (CHISSO CORP.), 2 November 1992	1, 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 98/03024

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9716466	A	09-05-1997	AU 7722096 A	22-05-1997
EP 0645411	A	29-03-1995	JP 7097423 A	11-04-1995
			DE 69407524 D	05-02-1998
			DE 69407524 T	09-07-1998
			US 5502149 A	26-03-1996

フロントページの続き

(72)発明者 レマイレ, アン, アルフレッド, ヨハンナ
オランダ国, 2352 ケーシー ライデルド
ルプ サントルスト 49